

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 62222246 A

(43) Date of publication of application: 30.09.87

(51) Int. Cl

G03C 1/72

G03C 1/72

G03F 7/02

(21) Application number: 61016687

(22) Date of filing: 30.01.86

(71) Applicant:

MITSUBISHI CHEM IND LTD  
KONISHIROKU PHOTO IND CO  
LTD

(72) Inventor:

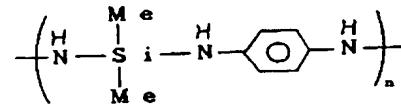
URANO TOSHIYOSHI  
TOMIYASU HIROSHI  
MAEDA YOSHIHIRO  
NAKAI HIDEYUKI  
GOTO SEI  
SASA NOBUMASA

(54) PHOTOSENSITIVE COMPOSITION AND  
PHOTOSENSITIVE LITHOGRAPHIC PLATE

(57) Abstract:

PURPOSE: To enhance sensitivity of a photosensitive composition without impairing developability by incorporating a compound to be allowed to release an acid by exposure, and a compound or a polymer having Si-N bond to be decomposed by said acid.

CONSTITUTION: As the compound to be allowed to release the acid by exposure, oxadiazoles and the like are used, and as the compound or polymer to decomposed by said acid, compounds and polymers having one or more Si-N bonds, such as 1,1,3,3,5,5-hexamethylcyclotrisilazane, or a polymer represented by the formula shown on the right, n being 1W100, are used. Those Si-N bonds are decomposed to produce silyl alcohol groups and amine groups. In addition, an alkali-soluble resin, such as novolak resins, is added to enhance resistance to chemicals, thus permitting the photosensitive composition to be enhanced in sensitivity and an excellent lithographic plate to be obtained by the presence of the compounds having Si-N bonds.



COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

1, 2, 8, 16, 11, 12.

## (54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL HAVING HIGH SENSITIVITY AND SUFFICIENT COLOR REPRODUCIBILITY

(11) 62-222244 (A) (43) 30.9.1987 (19) JP

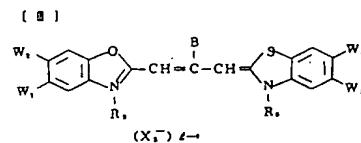
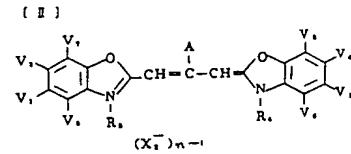
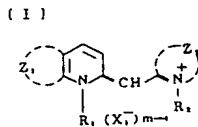
(21) Appl. No. 61-65379 (22) 24.3.1986

(71) KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD (72) TOMOMI YOSHIZAWA(3)

(51) Int. Cl. G03C1/14

**PURPOSE:** To improve the sensitivity together with high color reproducibility of a photosensitive material for green light by incorporating a sensitizing dye comprising a specified compd. having benzothiazole rings; benzoxazole rings, etc., into a silver halide emulsion layer.

**CONSTITUTION:** Sensitizing dyes expressed by the formulas I, II, and III are incorporated in combination into a silver halide emulsion layer. In the formulas, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> are alkyl groups; Z<sub>1</sub> is a group of atoms forming a benzene ring; Z<sub>2</sub> is a group of atoms forming benzothiazole ring, or benzoselenazole ring; V<sub>1</sub>~V<sub>8</sub>, W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub>, and W<sub>3</sub> are H, halogen, alkyl, alkoxy, aryl, alkoxy carbonyl, etc.; A and B are H, or alkyl; R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, and R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> are alkyl group, wherein at least one of the groups R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> and R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> is sulfoalkyl or carboxyalkyl; X<sup>-</sup> is anion; m, n and l are 1 or 2. By using three kinds of sensitizing dye expressed by the formulas I, II, and III in combination, the color reproducibility is improved and the sensitivity is enhanced.



## (54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(11) 62-222245 (A) (43) 30.9.1987 (19) JP

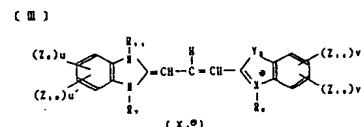
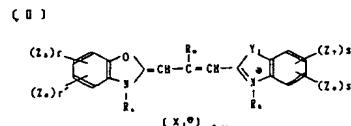
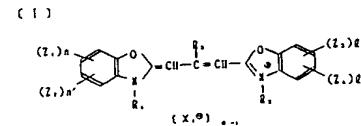
(21) Appl. No. 61-66630 (22) 24.3.1986

(71) KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD (72) HIROSHI OTANI(4)

(51) Int. Cl. G03C1/18, G03C1/02

**PURPOSE:** To improve spectral sensitivity for green light of a silver halide photographic sensitive material by incorporating a specified sensitizing dye into silver halide particles having (110) crystal face comprising silver bromide and silver iodobromide.

**CONSTITUTION:** Silver halide particles having (110) crystal face comprising silver bromide and silver iodobromide on the surface of silver halide particles are incorporated into an emulsion layer. A sensitizing dye expressed by the formula I is incorporated in the emulsion layer in combination with a sensitizing dye expressed by the formulas II or III, wherein R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> are alkyl, alkoxyalkyl, etc.; R<sub>3</sub> is H, halogen, alkyl, alkoxy, aryl, etc.; Z<sub>1</sub>~Z<sub>4</sub>, Z<sub>5</sub>~Z<sub>8</sub>, Z<sub>9</sub>~Z<sub>12</sub> are halogen, hydroxy, amino, acylamino, alkyl, aryl, etc.; Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> are -S-, -N-R<sub>9</sub>, (wherein R<sub>9</sub> is alkyl); R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>11</sub> are alkyl, alkoxy, etc.; R<sub>6</sub> is alkyl or H; X is an anion; m, p, and q are 1 or 2. Since silver halide having a specified crystal face and a specified sensitizing dye are used in combination, the spectral sensitivity for green light is improved.



## (54) PHOTOSENSITIVE COMPOSITION AND PHOTOSENSITIVE LITHOGRAPHIC PLATE

(11) 62-222246 (A) (43) 30.9.1987 (19) JP

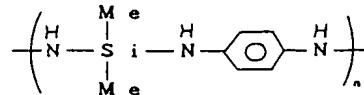
(21) Appl. No. 61-16687 (22) 30.1.1986

(71) MITSUBISHI CHEM IND LTD(1) (72) TOSHIYOSHI URANO(5)

(51) Int. Cl. G03C1/72, G03F7/02

**PURPOSE:** To enhance sensitivity of a photosensitive composition without impairing developability by incorporating a compound to be allowed to release an acid by exposure, and a compound or a polymer having Si-N bond to be decomposed by said acid.

**CONSTITUTION:** As the compound to be allowed to release the acid by exposure, oxadiazoles and the like are used, and as the compound or polymer to decomposed by said acid, compounds and polymers having one or more Si-N bonds, such as 1,1,3,3,5,5-hexamethylcyclotrisilazane, or a polymer represented by the formula shown on the right, n being 1~100, are used. Those Si-N bonds are decomposed to produce silyl alcohol groups and amine groups. In addition, an alkali-soluble resin, such as novolak resins, is added to enhance resistance to chemicals, thus permitting the photosensitive composition to be enhanced in sensitivity and an excellent lithographic plate to be obtained by the presence of the compounds having Si-N bonds.



## ⑱ 公開特許公報 (A)

昭62-222246

⑲ Int.Cl.

G 03 C 1/72

G 03 F 7/02

識別記号

3 1 1

3 2 1

1 0 2

厅内整理番号

7267-2H

7267-2H

7124-2H

⑳ 公開 昭和62年(1987)9月30日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全9頁)

㉑ 発明の名称 感光性組成物及び感光性平版印刷版

㉒ 特願 昭61-16687

㉓ 出願 昭61(1986)1月30日

㉔ 発明者 浦野 年由 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

㉔ 発明者 富安 寛 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

㉔ 発明者 前田 佳宏 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

㉕ 出願人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉕ 出願人 小西六写真工業株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

㉖ 代理人 弁理士 渡邊 一平

最終頁に続く

## 明細書

## 1. 発明の名称

感光性組成物及び感光性平版印刷版

## 2. 特許請求の範囲

(1) 露光により酸を発生する化合物および該酸により分解する Si-N結合を1個以上有する化合物または主鎖に Si-N結合を1個以上有する高分子化合物を含有することを特徴とする感光性組成物。

(2) 該組成物が更にアルカリ可溶性樹脂を含有する特許請求の範囲第1項記載の感光性組成物。

(3) 該アルカリ可溶性樹脂が、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂又はフェノール・クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂である特許請求の範囲第2項記載の感光性組成物。

(4) 支持体上に、露光により酸を発生する化合物および該酸により分解する Si-N結合を1個以上有する化合物または主鎖に Si-N結合を1個以上有する高分子化合物を含有する感光層を有することを特徴とする感光性平版印刷版。

## 3. 発明の詳細な説明

## [産業上の利用分野]

本発明は高感度化した平版印刷、及びフォトレジスト等に使用し得る光可溶化性の感光性組成物と、それを感光層として有する感光性平版印刷版、特に、露光により酸を発生する化合物と、この酸により分解する Si-N結合を少なくとも1個有し、感光層の溶解性を高める化合物を含有する高感度化された感光性組成物と感光性平版印刷版に関するものである。

## [従来の技術]

活性光線を照射することにより5員環のカルボン酸を生じ、アルカリ可溶性となるo-キノンジアジド化合物を含有するボジ型感光性組成物は、平版印刷の製造やフォトレジスト等に工業的に広く用いられている。

かかる感光性組成物の代表的な具体的としては、例えば、ベンゾキノン-1, 2-ジアジドスルホン酸またはナフトキノン-1, 2-ジアジドスルホン酸とフェノール・ホルムアルデヒド樹脂ま

たはクレゾール・ホルムアルデヒド樹脂とのエステル、特開昭56-1044号公報に記載されているようなナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸とレゾルシン-ベンズアルデヒド樹脂とのエステル、米国特許第3, 635, 709号明細書に記載されているようなナフトキノン-1, 2-ジアジドスルホン酸とピロガロール・アセトン樹脂のエステル、特開昭55-76346号公報に記載されているようなナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸とレゾルシン-ピロガロール-アセトン共重縮合物とのエステル等が挙げられる。

しかし、これら従来のo-キノンジアジド化合物とノボラック樹脂からなる光可溶性のポジ型感光性組成物は、光重合反応あるいは光架橋反応を利用したネガ型感光性組成物に比べ一般に感度が低く、長い作業時間を必要とした。また、未反応のo-キノンジアジド化合物とノボラック樹脂はアルカリ現像液によってカップリング反応を起し、アルカリ溶液に不溶なアゾ化合物を生じること

酸により触媒的に効率よく分解反応を起して感光層の現像液に対する溶解性を増す化合物とを組合せた感光性組成物が提案されている。かかる酸により分解し溶解性を増す化合物としては、例えばアセタール又はo, N-アセタール化合物との組合せ(米国特許第3, 779, 778号明細書)、オルトカルボン酸エステル、カルボン酸アミドアセタール(ドイツ特許第2, 610, 842号公報)、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマー(特開昭53-133429号公報)、エノールエーテル化合物(特開昭55-12995号公報)、N-アシリルイミノ炭酸化合物(特開昭55-126236号公報)、シリルエステル基を有する化合物(特開昭60-10247号公報)及びシリルエーテル基を有する化合物(特開昭60-37549号公報)等が提案されている。

また、特開昭60-52845号公報には、耐ドライエッティング性向上及びポジ型-ネガ型共用レジストを目的とし、側鎖にSi-O基及びSi

が知られているが(フォトポリマー懇話会、フォトポリマー編纂委員会編集「基礎と応用 フォトポリマー」第35頁～36頁、シーエムシー社1978年発行)、このアゾ化合物が現像時中間調に赤味を生じさせ、ステップ感度を読みずらくし、さらに消去性不良の原因となる。従ってo-キノンジアジド化合物に代わる新規な高感度感光体の出現が待ち望まれていた。

一方、そのようなo-キノンジアジド化合物を用いない感光体の例としては、例えば、特公昭56-2696号公報に記載されているようなオルトニトロカルボノールエステル基を有するポリマー化合物、また、日本写真学会誌、第43巻、第298～355頁に記載されているようなケトン系ポリマー化合物等が挙げられる。しかし、これら感光体の吸収ピークはメタルハロゲンランプの最大発光ピークより短波長なため光分解の効率が低く、実用に供し得るに十分な感度が得られていない。そこで、最近効率よくメタルハロゲンランプの光を吸収して酸を発生する化合物と、その

-N基を有するポリマーと光照射によりカチオン種またはアニオン種を発生する化合物との組合せが提案されている。しかし、側鎖にシリル基を含有する化合物はシリル基の解離時に、主鎖にシリル基を含有する化合物に比べ大きな分子量減少を伴わないので、本発明の如き高感度を目的としたポジ型感光性印刷版用組成物としての使用には適さない。

#### [発明が解決しようとする問題点]

従って、従来知られている感光性組成物では、現像性等他の性能を損なわずに十分な感光性を得ることが出来なかった。

本発明者らは、前記の酸により分解し溶解性を増す化合物に着目し、より高感度で上述の様な問題のない新規な化合物を提供すべく鋭意検討した結果、Si-N結合を少なくとも1個有する化合物を使用することにより、所期の目的を達成することができることを知得した。

即ち、本発明の目的は、新規な非キノンジアジド感光体により高感度化された感光性組成物とそ

れを感光層として有する感光性平版印刷版を提供することにあり、更には現像時に中間調の赤味がなく、消去時に中間調が汚れない高感度化された感光性組成物と感光性平版印刷版を提供することにある。

[問題点を解決するための手段]

かかる目的は本発明によれば、露光により酸を発生する化合物および該酸により分解するSi-N結合を1個以上有する化合物または主鎖にSi-N結合を1個以上有する高分子化合物を含有する感光性組成物、及び支持体上に、露光により酸を発生する化合物および該酸により分解するSi-N結合を1個以上有する化合物または主鎖にSi-N結合を1個以上有する高分子化合物を含有する感光層を有する感光性平版印刷版によって達成することができる。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明で使用されるメタルハロゲンランプ、高圧水銀灯、アルゴンイオンレーザー、クリプトンイオンレーザー、染料レーザー、ヘリウム-カド

ミウムレーザー等の活性光線の露光によりカルボン酸、ハロゲン化水素酸等の酸を発生し得る化合物としては、例えば特開昭50-36209号公報に記載のナフトキノン-1,2-ジアジド-4-スルホン酸ハロゲニド、特開昭53-362223号公報に記載のトリハロメチル-2-ピロンやトリハロメチル-トリアシン、特開昭55-6244号公報に記載されているナフトキノン-1,2-ジアジド-4-スルホン酸クロライドと電子吸引性置換基を有するフェノール類、またはアニリン類とのエステル化物、特開昭55-77742号公報に記載のハロメチル-ビニル-オキサジアゾール化合物及びシアゾニウム塩等が挙げられ、これらを単独で、あるいは混合して使用する。これら露光により酸を発生し得る化合物の添加量は、本発明の感光性組成物の全固形成分に対し0.1~50重量%が好ましく、より好ましくは1~30重量%である。

本発明において使用される、前述の露光により発生した酸により分解するSi-N結合を1個以

上有する化合物および主鎖にSi-N結合を1個以上有する高分子化合物は、該酸によりSi-N結合が分解され、シリアルアルコール基、アミン基等を形成し、アルカリ溶液等の現像液に対する溶解度が増すような化合物であり、具体的には例えば下記の様なものが挙げられる。

アルキルアミノシラン類、例えばテトラキス(ジエチルアミノ)シラン、テトラキス(ジメチルアミノ)シラン等、アルキルアミノアルキルシラン類、例えばN,N-ジメチルアミノトリメチルシラン、N,N-ジエチルアミノトリメチルシラン、(N,N-ジメチルアミノ)(3,3-ジメチルブチル)ジメチルシラン、N,N-ジメチルアミノオクチルジメチルシラン、N,N-ジメチルアミノトリメチルシラン、ジメチルシリルジエチルアミン、ジメチルシリルジメチルアミン、ビス(ジエチルアミノ)ジメチルシラン、ビス(ジメチルアミノ)ジメチルシラン、ビス(ジメチルアミノ)メチルシラン、ビス(モノ-ローブチルアミノ)ジメチルシラン、ビス(モノエチルアミノ)ジメチルシラン、ビス(クロロメチル)-1,1,3,3-テトラ

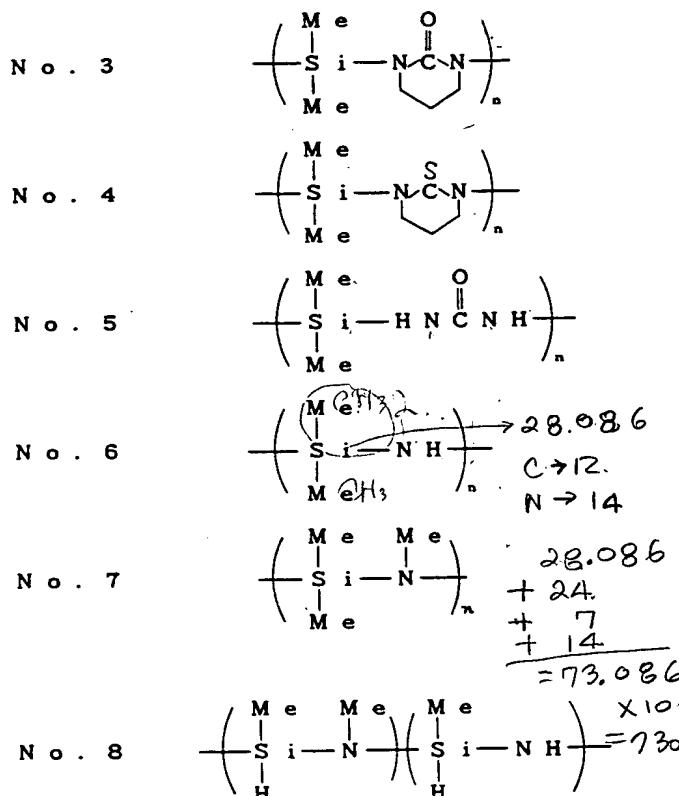
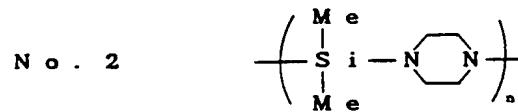
ノ)ジメチルシラン、トリス(シクロヘキシリアミノ)メチルシラン、トリス(ジメチルアミノ)メチルシラン、トリス(ジメチルアミノ)シラン等、アルキルアミノアリールシラン類、例えばトリス(ジメチルアミノ)フェニルシラン、N,N-ジエチルアミノトリフェニルシラン等、アルキルアミノハロゲン化シラン類、例えばN,N-ジメチルアミノクロロジフェニルシラン、N,N-ジメチルアミノジクロロメチルシラン、N,N-ジメチルアミノジメチルクロロシラン、ビス(ジメチルアミノ)メチルクロロシラン、トリス(ジメチルアミノ)メチルシラン等、アルキルシラザン類、例えばノナメチルトリシラザン、1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザン、1,1,1,3,3,3-テトラメチルジシラザン等、アリールアルキルシラザン類、例えば1,3-ジフェニルテトラメチルジシラザン、1,1,3,3-テトラフェニル-1,3-ジメチルジシラザン等、またその他のアミノシラン化合物として1,3-ビス(クロロメチル)-1,1,3,3-テトラ

メチルシラザン、1, 3-ビス(クロロメチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、N, N'-ビス(トリメチルシリル)ウレア、N-トリメチルシリルフェニルウレア、N-トリメチルシリルイミダゾール、3-トリメチルシリル-2-オキサゾールイデノン、セーブチルジメチルシリルイミダゾール、N-メチル-N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド、ビス(N-メチルベンジルアミド)エトキシメチルシラン、ビス(ベンタフルオロフェニル)ジメチルシラン、ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、N-6, 9-ビス(トリメチルシリル)アデニン、ビス(トリメチルシリル)カルボイミド、ビス-N, N'- (トリメチルシリル)-N-フェニル尿素、ビス-N, N'- (トリメチルシリル)ビペラジン、セーブチルジメチルシリルイミダゾール、3-トリメチルシリル-2-オキサゾリジノン、N-トリメチルシリルモルホルン、トリメチルシリルピラゾール、トリメチルシリルピロゾン、2-トリメチルシリル-1, 2, 3-トリアゾー

ル、1-トリメチルシリル-1, 2, 4-トリアゾール等。

さらに、酸で解離する Si-N結合を主鎖に1個以上有する高分子化合物の例としては、ヘキサメチルシクロトリシラザン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルシクロトリシラザン、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサメチルシクロトリシラザン、オクタメチルシクロテトラシラザン等、及び以下の構造式で表される高分子化合物等が挙げられる。

(構造式) Examples of polymer containing Si-N bond.



100の整数。)

これら Si-N結合を1個以上有する化合物の合成法及び物理、化学的な性質については、例えば、シー・エイボーン(C. Eaborn)著「有機シリコン化合物(Organosilicon Compounds)」(バッターワースサイエンティフィックパブリケーション(Butterworths Scientific Publications)社、1960年発行)に詳しく記載されている。

本発明の酸により分解する、好ましい Si-N結合含有化合物としては、アルキルアミノシラン類、テトラキス(ジエチルアミノ)シラン、テトラキス(ジメチルアミノ)シラン、アルキルアミノアルキルシラン類、ビス(ジエチルアミノ)ジメチルシラン、ビス(ジメチルアミノ)ジメチルシラン、N, N-ジメチルアミノトリメチルシラザン類、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン、1, 1, 3, 3-テトラメチル

(式中、nは1以上の整数、好ましくは1~

シシラザン、1, 3-ジフェニルテトラメチルジシラザン等、また、酸で解離するSi-N結合を含有する高分子化合物では、ヘキサメチルシクロトリシラザン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルシクロトリシラザン、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサメチルシクロトリシラザン、オクタメチルシクロテトラシラザン、及び前記した構造式No. 1, 6, 7の高分子化合物等が挙げられる。

本発明に使用される酸により分解するSi-N結合を1個以上有する化合物の添加量は、本発明の感光性組成物の全固形分に対し1~80重量%、好ましくは5~60重量%である。添加量が1重量%以下では露光感度が低下する傾向になり、また、80重量%以上では現像性が低下してくるので上記範囲から選択するのが良い。また、本発明に使用される酸により分解するSi-N結合を1個以上有する高分子重合化合物の分子量範囲は、好ましくは重量平均分子量Mwが100~100,000、特に好ましくは重量平均分子量

Mwが200~80,000の範囲であり、また分散度は1~20、好ましくは1~15の範囲である。

本発明の感光性組成物は、露光により酸を発生し得る化合物と、酸により分解し得るSi-N結合を1個以上有する化合物の組合せのみで使用できるが、さらにアルカリ可溶性樹脂を添加することにより、感光性組成物の耐薬品性及び溶解性等の他の性能を改良することができる。

本発明に使用されるアルカリ可溶性樹脂としては、フェノール類とアルデヒド類を酸性触媒存在下で縮合して得られるものが使用できる。該フェノール類としては、例えばフェノール、m-, p-クレゾール及び、p-置換フェノール等が挙げられる。該アルデヒド類としては、ホルムアルデヒドが挙げられる。好ましいアルカリ可溶性樹脂は、フェノール類とホルムアルデヒドとの縮合により得られる所謂ノボラック樹脂であり、例えばフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、特開昭55-5784

1号公報に記載されているようなフェノール・クレゾール・ホルムアルデヒド共重縮合体樹脂、特開昭55-127553号公報に記載されているようなp-置換フェノールとフェノールもしくはクレゾールとホルムアルデヒドとの共重縮合体樹脂等が挙げられる。特に、m-及びp-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮合物、およびフェノール、m-及びp-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮合物が好適である。本発明におけるこれらのアルカリ可溶性樹脂の含有量は、感光性組成物の全固形分に対し、30~90重量%が好ましく、特に好ましくは50~85重量%である。

本発明の感光性組成物には酸発生効果を高める目的で一重項、あるいは三重項エネルギー伝播体を含有させることができる。かかる増感剤の例としては、キサンテン色素、例えばフルオロセン、エオシン及びローダミンS並びにエヌ・ジエー・ツロー(N. J. Turro)著「モレキュラーフォトケミストリー(Molecular Photochemistry)」(ベンジャミン社)

社(W. A. Benjamin Inc.,)、ニューヨーク、1967年発行)第132頁とスチーブン エル. ムロブ(Steven L. Murov)著「ハンドブック オブ フォトケミストリー(Handbook of Photochemistry)」(マーセル デッカー社(Marcel Dekker Inc.,)、ニューヨーク、1973年発行)第1頁~第35頁に記載されているようなビレン、アントラゼン、ビレン、ナフタレン、キサントン、ベンズフェノン、アセトフェノン、ミヒラートケトン、アントラキノン、ニトロビレン、ベンゾインモノメチルエーテル、トリフェニルビリリウムバークロレート、ベンジル等が挙げられる。

更に、本発明の感光性組成物には、露光により可視画像を形成させるためプリントアウト材料を添加することができる。プリントアウト材料は前記の露光により酸もしくは遊離基を生成する化合物と、これと相互作用することによってその色調を変える有機染料より成る。有機染料としては、

ピクトリアピュアーブル-BOH (保土ヶ谷化学  
錫製)、パテントピュアーブル (住友三国化学  
工業錫製)、オイルブルー#603 (オリエンド  
化学工業錫製)、スーダンブルーII (BASF  
製)、クリスタルバイオレット、マラカイトグリ  
ーン、フクシン、メチルバイオレット、エチルバ  
イオレット、メチルオレンヂ、ブリリアントグリ  
ーン、コンゴーレッド、エオシン、ローダミンG  
G等を挙げることができる。

本発明の感光性組成物には前記の成分以外に必要に応じて、各種添加剤を加えることができる。例えば、感脂性を向上させるために特公昭50-36206号公報、米国特許第4,123,279号明細書等に記載されている親油性のフェノール・ホルムアルデヒド樹脂及びp-置換フェノール・ホルムアルデヒド樹脂を添加することができる。p-置換フェノール・ホルムアルデヒドの置換基として、セーブチル基、セアミル基、オクチル基、ベンジル基、クミル基などの如き炭素原子数4~10個のアルキル基、フェニル基、トリ

キシシラン化合物)等の接着性改良剤を添加することができる。

また、感光層の耐摩耗性を改善するためにエボキシ樹脂、塩化ビニルと酢酸ビニルの共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、エチルセルロース、アセチルブチルセルロース、ポリウレタン等の親油性高分子等を添加することができる。

本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶媒に溶かして支持体上に塗布される。使用し得る溶媒としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、トルエン、シクロヘキサン、エチレンジクロライド、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキサイド等があり、これらを単独あるいは混合して使用する。塗布溶液中の固体分の濃度は2~50重量%が適当である。また塗布量としては平版印刷版材料の場合、一般的に固体分として0.5~5g/m<sup>2</sup>であり、好ま

ル基などのアリール基が挙げられる。

また、上記フェノール・ホルムアルデヒド樹脂とハロゲンスルホニル基を有するo-キノンジアジド化合物とを縮合させたものも有効に用いることができる。

塗布性を改良する添加剤として、セルロースアルキルエーテル類、エチレンオキサイド系界面活性剤、含フッ素系界面活性剤を加えることができる。

塗膜の可撓性を改良するために可塑剤を加えることができる。例えば、フタル酸ジブチルフタル酸ジオクチル酸等のフタル酸エステル類、ブチルグリコレート、エチルフタリールエチルグリコレート等のグリコールエステル類、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート等の磷酸エステル、アジピン酸ジオクチル等の脂肪族二塩基酸エステル類等が有効である。

また感光層と支持体との接着性を改良する目的で、特開昭51-52002号公報に記載されているシランカップリング剤(例えばアミノアルコ

レートは1.5~3g/m<sup>2</sup>である。塗布方法は従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアーナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布及びカーテン塗布などが可能である。

本発明の感光性組成物を塗布する支持体は、アルミニウム板、亜鉛、銅等の金属板、及び亜鉛、銅、クローム等が蒸着あるいはラミネートされた金属、紙、プラスチック、ガラス等が挙げられる。最も好ましいのはアルミニウム板である。アルミニウム板の支持体の場合には、砂目立て処理、脱脂処理、陽極酸化処理及び必要により封孔処理等の表面処理がされていることが好ましい。これらの処理には公知の方法を適用することができる。砂目立て処理する方法としては、ブラシ研磨法、ボール研磨法等の機械的な粗面化法、化学研磨法、電解エッティング法及び機械的粗面化法と電解的粗面化法とを組合せたものが挙げられる。

脱脂処理方法としては、アルカリエッティング法及び硫酸デスマット法等が挙げられる。陽極酸化

は例えは磷酸、クロム酸、ホウ酸、硫酸等の無機酸、もしくはシュウ酸、スルファミン酸等の有機酸の単独又はこれらの酸2種以上を混合した水溶液又は非水溶液中アルミニウム板を陽極として電流を通じることによって行われる。更に封孔処理は、珪酸ソーダ水溶液、热水及び若干の無機塩又は有機塩の热水溶液に浸漬するか水蒸気浴によつて行なわれる。

本発明の感光性組成物を塗設した平版印刷版材料は、透明陽画フィルムを通してカーボンアーク灯、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、タンクステンランプ等の光源により露光し、次いでアルカリ性水溶液で現像することにより未露光部分のみが支持体表面に残り、ポジーポジ型のレリーフ像ができる。

現像に使用される現像液はアルカリ性であればよく、アルカリ水溶液の具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、メタ硼酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナ

次いで4%水酸化ナトリウム水溶液でデスマット処理を施した後、30%硫酸水溶液中で30°C、電流密度5A/dm<sup>2</sup>の条件で20秒間陽極酸化処理を行つた。このときの陽極酸化量は2g/m<sup>2</sup>であった。更にこの板を热水処理し、以下の組成の感光性液を回転塗布し、100°C、3分間乾燥を施して平版印刷版材料を得た。乾燥後の塗布量は2.0g/m<sup>2</sup>であった。

フェノールとm-, p-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの共縮合化合物（ノボラック樹脂[I]、数平均分子量M<sub>n</sub>=2300、重量平均分子量M<sub>w</sub>=11,000、フェノールとm-, p-クレゾールのモル比がそれぞれ40:36:24） 6.0g

下記表1に記載の本発明の化合物（チッソ株式会社製） 0.40~0.66g

2-トリクロロメチル-5-[β-(2'-ベンゾフリル)ビニル]-1,3,4-オキサシアゾール 0.06g

トリウム、メタ珪酸ナトリウム、ギ酸ナトリウム等の水溶液が挙げられる。また該現像液中に必要に応じてアニオン性界面活性剤、両性界面活性剤やアルコール等の有機溶媒を加えることができる。

#### 〔発明の効果〕

以上説明した通り、本発明の感光性組成物を感光層として塗布することにより、感光性に優れかつ現像性、露光可視画性など他の性能を損なわない平版印刷版材料及びフォトレジスト材を得ることができる。

#### 〔実施例〕

以下、実施例によって、本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### （実施例1～4）

厚さ0.24ミリのアルミニウム板を20%磷酸ナトリウム水溶液に浸漬して脱脂処理を行つた後、0.4モル塩酸水溶液中で25°C、電流密度40A/dm<sup>2</sup>で30秒間電解エッティングした。

エチルセロソルブ	70g
メチルセロソルブ	30g

尚、分子量の測定は、GPC（ゲルバーミエーションクロマトグラフィー）（日立製作所製635型）により、室温下、昭電工製分離カラム（ショーデックス（shodex）A802、A803、及びA804から成る3連カラム）で、テトラヒドロフランを溶媒に用いて行った。この時の流速は1.5ml/min、また測定された分子量はポリスチレン換算である。

このようにして得られた平版印刷版材料について適正露光感度に關し比較例とともに以下の様にして検討した。

適正露光感度は次のような方法で検討された。平版印刷版材料を2KWメタルハライドランプ（岩崎電気製、アイドルフィン2000）で80cmの距離から、ステップタブレット（濃度差0.15、21段階、イーストマンコダック社製NO.2）を通して密着露光し、次に小西六写真工業製、ポジ型PS版用現像液SDR-1の8

*Review*  
倍希釈液を用い、25°C、45秒間の現像を行った。21段階のグレースケールで4段階目が完全にクリアとなる光量を適正露光量(mJ)とした。

露光感度を評価した。

上記特性の結果を表1に示した。

(比較例1)

実施例1の感光性塗布液において、Si-N結合を有する本発明の化合物を使用する代わりに、o-ナフトキノン-1,2-ジアシド-5-スルホン酸クロリドとビロガロール・アセトン樹脂とのエステル化物(数平均分子量Mn=2000、重量平均分子量Mw=4000、エステル化率30% (水酸基1個当たり))2.5gを使用したこと以外は全く同じ处方で平版印刷版材料を得、同様にして各特性を評価した。結果を表1に示した。

(比較例2)

実施例1の感光性塗布液において、Si-N結合を有する本発明の化合物を使用する代わりに、Si-N結合を側鎖に含有するポリバラ(ビスト

リメチルシリルアミノ)スチレンを使用したこと以外は全く同じ处方で平版印刷版材料を得、同様にして各特性を評価した。結果を表1に示した。

(以下、余白)

表1 性能評価表

	本発明の化合物 (g)	感度 (適正露光量)	酸発生剤
		(mJ)	
実施例1	1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルシラン 0.56g	445	オキサジアゾール
実施例2	N,N-ジカルアミトリメチラン 0.50g	505	オキサジアゾール
実施例3	1,2,3,4,5,6-ヘキサメチルシラン 0.55g	470	オキサジアゾール
実施例4	利(1,1-ジカルアミトリメチルシラン) (Mn2100, Mn330)0.40g	450	オキサジアゾール
比較例1		730	キノンアジエスセル
比較例2	利(1,1-ジカルアミトリメチルシラン) (Mn1500, Mn720)0.46g	610	オキサジアゾール

以上の結果から本発明の感光性組成物を用いた平版印刷版は、露光感度が高いことが判った。また、比較例1のo-ナフトキノン-1,2-ジアシドを使用した感光性組成物においては、中間調に赤味が生じ消去時に中間調が汚れたのに対し、本発明の感光性組成物を用いた平版印刷版は、中間調に赤味がまったくなく消去性が極めて良好であった。更に、この印刷版により小点再現性に優れた、高画質の印刷物が多数枚得られた。

(実施例5)

実施例1の感光性塗布液において、ノボラック樹脂[I]を使用する代わりに以下のノボラック樹脂[II]を使用して、添加量を6.2gに変えた以外は全く同じ处方で平版印刷版材料を得、同様にして各特性を評価した。その結果、最適露光量は465mJであり、中間調の赤味汚れがなく消去性も極めて良好であった。

ノボラック樹脂[II]

フェノールとm-, p-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの共縮合化合物(数平均分子量

$M_n = 2500$ 、重量平均分子量  $M_w = 8700$   
、フェノールと m-、p-クレゾールのモル比が  
それぞれ 10 : 36 : 24)

## (実施例 6)

実施例 5 の感光性塗布液において、1, 1, 1  
、3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザンの代わり  
にオクタメチルシクロテトラシラザンを使用して  
、添加量を 0.55 g に変えた以外は全く同じ処  
方で平版印刷版材料を得、同様にして評価した。  
その結果、最適露光量は 505 mJ であり、中間  
調の赤味汚れがなく、消去性、現像性も共に良好  
であった。

## (実施例 7)

実施例 5 の感光性塗布液において、1, 1, 1  
、3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザンの代わり  
にオクタメチルシクロテトラシラザンを 0.3 g  
と比較例 1 の o-ナフトキノン-1, 2-ジアジ  
ド-5-スルホン酸クロリドとビロガロール・ア  
セトン樹脂とのエステル化物 1.5 g を添加した  
以外は全く同じ処方で平版印刷版材料を得、同様

にして評価した。その結果、最適露光量は 520  
mJ であった。

代理人 渡邊 一平

## 第1頁の続き

②発明者	中井	英之	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
②発明者	後藤	聖	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
②発明者	左々	信正	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内